

6.W2161-01

# RECORDING MATERIAL CONTAINING SILICONE RUBBER AND IRON-CONTAINING INORGANIC SOLID USED FOR MANUFACTURE OF RELIEF PRINTING PLATE BY LASER ENGRAVING

Publication number: JP2001121833

Publication date: 2001-05-08

Inventor: HILLER MARGIT; ROOS ROLAND; FAULHABER HEINZ

Applicant: BASF DRUCKSYST GMBH

Classification:

- international: B41C1/00; B41N1/06; B41C1/00; B41N1/00; (IPC1-7): B41N1/12; B41M5/26

- european: B41C1/00; B41N1/06

Application number: JP20000260440 20000830

Priority number(s): DE19991042216 19990903

Also published as:



EP1080883 (A2)

US6511784 (B1)

EP1080883 (A3)

DE19942216 (A1)

EP1080883 (B1)

Report a data error here

## Abstract of JP2001121833

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an improved material which is used for the manufacture of a relief printing plate by laser engraving and shows an increased sensitivity to laser emission without a molten edge. **SOLUTION:** This laser-engrivable recording material is used for the manufacture of a relief printing plate, especially of a flexographic printing plate comprising a base with superb dimensional stability and a recording layer made up of silicone rubber, an inorganic solid containing iron as a layer radiation absorbent and/or carbon black. In addition, a method for manufacturing the relief printing plate by engraving the recording material with the help of a laser beam and the relief printing plate having a relief with the contents of the silicone rubber and the inorganic solid containing iron as a laser radiation absorbent and/or carbon black are provided.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-121833

(P2001-121833A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 N 1/12		B 4 1 N 1/12	
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	S

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2000-260440 (P2000-260440)	(71) 出願人	59717/873 ビーユーエスエフ ドルクズシステム、 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ ル、ハフツング BASF Drucksysteme G mbH ドイツ、70469、シュトゥットガルト (番地 なし)
(22) 出願日	平成12年8月30日 (2000.8.30)	(72) 発明者	マルギト、ヒラー ドイツ、97753、カールシュタット、フリ ートホーフスヴェーク、2
(31) 優先権主張番号	1 9 9 4 2 2 1 6 . 8	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成11年9月3日 (1999.9.3)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻による凸版印刷版製作に使用する、シリコーンゴムおよび鉄含有無機固体を含む記録材料

## (57) 【要約】

【課題】 レーザー彫刻による凸版印刷版製作に使用する材料であって、レーザー照射への感度を増大させた、かつ融解したエッジが形成されない、改良された材料を発見する。

【解決手段】 本発明は、寸法安定性の良好な基体、および、シリコーンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含む記録層、を含む、凸版印刷版の製作、特にフレキソ印刷版の製作、に使用する、レーザー彫刻が可能な記録材料、および、上記記録材料をレーザーを用いて彫刻することによって凸版印刷版を製作する方法、シリコーンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含むレリーフを有する凸版印刷版、を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】寸法安定性の良好な基板、

少なくとも1種の高分子結合剤および少なくとも1種のレーザー放射線吸収体を含む、レーザー彫刻が可能な記録層、および、

場合により、保護シートを含む、凸版印刷版製作に使用するレーザー彫刻が可能な記録材料であって、前記高分子結合剤がシリコンゴムであり、前記吸収体が鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックであることを特徴とする、レーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項2】前記吸収体が金属鉄顔料であることを特徴とする、請求項1に記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項3】前記吸収体が $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ または $\text{Fe}_3\text{O}_4$ からなる群から選択された酸化鉄であることを特徴とする、請求項1に記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項4】前記記録層がさらに別の無機充填剤を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項5】レーザー彫刻が可能な記録層上に、さらに表面層を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項6】前記基板と前記レーザー彫刻が可能な記録層との間に、さらに下部層を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料について、場合により保護シートを取り外した後、レーザーを使用して前記記録材料にレリーフを彫刻することにより、凸版印刷版を製作する方法。

【請求項8】酸素含有気体の存在下で行うことを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】寸法安定性の良好な基板、および、少なくとも1種の高分子結合剤および少なくとも1種のレーザー放射線吸収体を含む印刷レリーフ、を含む凸版印刷版であって、前記高分子結合剤がシリコンゴムを含み、前記吸収体が鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含むことを特徴とする、凸版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、凸版印刷版製作、特にフレキソ印刷版製作、に使用するレーザー彫刻が可能な記録材料に係り、寸法安定性の良好な基板、およびシリコンゴムとレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックとを含む記録層、を含む、レーザー彫刻が可能な記録材料に関する。さらに本発明は、上記記録材料をレーザー彫刻することにより凸版印刷版を製作する方法、およびシリコンゴ

ムと鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックとを含む印刷レリーフを有する凸版印刷版、に関する。

## 【0002】

【従来技術】感光性樹脂の凸版印刷版、フレキソ印刷版、グラビア印刷版の製作法に関し、フォトマスクを感光性樹脂記録材料上に設置し、上記材料に上記マスクを通して化学線を照射し、照射後の材料の非高分子化領域を現像液で洗い落とす、という慣習的な技法は、レーザーを使用する技法に徐々に置き換わっている。本明細書では、以下の本質的に異なる二つの技法の間に一定の区別を設ける。

【0003】第1の技法は、感光性樹脂の凸版印刷版上にレーザー書き込みが可能な層を付加する技法である。この層は、例えば、分散したカーボンブラックを含む結合剤からなる。赤外線レーザーを照射してこの層を除去することによりこの層に画像を書き込むことが可能である。画像情報は、レイアウト用コンピュータ装置から直接レーザー装置に転送される。従って、レーザーで除去できる層により、感光性樹脂の凸版印刷版に直接接着した形態のマスクが製作されることになる。もはやネガフォトマスクは必要ない。これに続き、慣習的に、露光処理、現像処理が版に施され、この過程で、レーザー書き込みが可能な層は十分に除去される。

【0004】第2の技法は、直接レーザー彫刻する技法であり、印刷に適したレリーフを製作するために、十分な強度を有するレーザー、特に赤外線レーザー、を使用して適当な版に直接くぼみを彫刻する技法である。これに続く版の光重合および現像はこの技法では必要ない。

【0005】上記の2つの技法間の重要な相違は、除去しなければならない材料の量にある。上記第1の技法におけるレーザー書き込みが可能な層は、赤外線除去する層を構成する材料が少量だけ除去されればすむように、通常数 $\mu\text{m}$ の厚さに過ぎないのに対し、直接レーザー彫刻を行う技法では、印刷レリーフを構成する材料を多量に除去する必要がある。例えば、典型的なフレキソ印刷版は厚みが0.5～7mmの範囲であり、このうち、印刷されない部分にあたる版のくぼみは300 $\mu\text{m}$ ～3mmの深さである。

【0006】レーザー彫刻で得られる印刷レリーフの品質を支配する本質的な要素として、特に、レーザー照射下で材料が融解する前にできるだけ遠く気相中に直接拡散する点がある。さもないと版のくぼみの周りに融解したエッジが形成されてしまうからである。このような融解したエッジは、印刷画像の顕著な悪化をもたらし、印刷版および印刷画像の解像度を低下させる。

【0007】レーザー彫刻工程を経済的に行うためには、記録材料を極めて急速にレーザー彫刻できるように、記録材料のレーザー放射線への感度をできるだけ高めることが重要である。しかしながら、本明細書では、レーザー彫刻が可能な層は、凸版印刷版として重要な性

能、例えば、弾性、硬度、粗度、印刷インク受容性または印刷インクによる膨潤性の低さ、のような性能について、十分な性能を有している必要があることも記憶しておく必要がある。レーザー彫刻に関して材料を最適化するにあたっては、上記のような性能についても何らかの欠陥を有する材料であってはならない。

【0008】直接レーザー彫刻することによって凸版印刷版を製作するのに使用する材料は、原則として公知である。

【0009】US3549733は、レーザー彫刻によって印刷版を製作するために使用するポリオキシメチレンまたはポリクロラルの記録材料を開示している。付加的にガラスファイバーまたはルチルを充填剤として使用することができる。

【0010】DE-A19625749は回転式フレキシソ印刷のための継ぎ目のない印刷体（スリーブ）を開示しており、この文献では、エラストマー層は、水酸化アルミニウムを充填剤とした、低温硬化型シリコンポリマーまたはシリコンフッ素ポリマーによって形成される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記2種の材料のレーザー放射線への感度はいまだ望ましいものではなく、目的になかった印刷版を彫刻するためには長時間を要する。

【0012】EP-A710573は、ポリウレタンエラストマー、ニトロセルロースおよびカーボンブラックから構成したレーザー彫刻が可能な印刷版を開示している。しかしながら、非弾性的なニトロセルロースが高濃度（レーザー感応層の25～45質量%）存在するため、フレキシソ印刷版の製作が困難である。

【0013】EP-A640043およびEP-A640044は、フレキシソ印刷版を製作するために使用する単層および多層のレーザー彫刻が可能な弾性材料をそれぞれ開示している。開示された材料は、“強化型”エラストマー層から成る。使用される結合剤は、例えばSBS、SISまたはSEBSブロックコポリマーのような、フレキシソ印刷版として典型的な熱可塑性エラストマーである。いわゆる強化は充填剤、光化学的架橋、熱化学的架橋のいずれか、またはその組み合わせによって達成される。その上、この層は、必要に応じて、赤外放射線を吸収する物質を含んでいても良い。好ましい赤外線吸収体はカーボンブラックであり、カーボンブラックは同時に充填剤としても働く。しかしながら、結合剤として熱可塑性エラストマーを用いた材料を赤外線レーザーを使用して彫刻すると、しばしば融解したエッジの形成を伴い、従って印刷画像に問題が生じる。

【0014】従って、本発明の目的は、レーザー彫刻による凸版印刷版の製作に使用する材料であって、レーザー放射線への感度が増大した、かつ融解したエッジが存

在しない凸版印刷版が製作できる、改良された材料、を発見することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的は、寸法安定性の良好な基体、および、シリコンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含む記録層、を含む、凸版印刷版の製作、特にフレキシソ印刷版の製作、に使用する、レーザー彫刻が可能な記録材料によって達成されることを発見した。発明者らはまた、上記記録材料をレーザーを用いて彫刻することによって凸版印刷版を製作する方法、および、シリコンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含む印刷レリーフを有する凸版印刷版、をも発見した。

【0016】本発明の記録材料は、寸法安定性の良好な基体に必要に応じて接着層を伴って適応されるレーザー彫刻が可能な層を含む。寸法安定性の良好な基体としては、銅、アルミニウム、銅およびニッケルのような金属、またはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミドおよびポリカーボネートのようなプラスチック、から製作した板、フィルム、および円錐体状および円柱状のスリーブが好適であり、また、所望により、ガラスファイバー布のような織布および不織布、およびガラスファイバーとプラスチックとの複合材料、も好適に使用することができる。特に好適な寸法安定性の良好な基体は、寸法安定性の良好な基体フィルムであり、ポリエステルフィルム、特にPETフィルムまたはPENフィルム、が例として挙げられる。

【0017】“レーザー彫刻が可能な”という語句は、記録層がレーザー放射線、特に赤外線レーザー放射線、を吸収する性質を持ち、十分な強度を有するレーザービームに曝された層上部分では、層が除去されるかまたは少なくとも剥離することを意味する。層は、事前に融解することなく、気化するか、熱分解するか、または酸化分解して、熱い気体、蒸気、煙、あるいは微小粒子の形態で層から除去されるのが好ましい。しかしながら、本発明は、照射に引き続き、照射を受けた層の残渣を、例えば液体または気体を噴射して、または、例えば吸引して、機械的に除去することも含む。

【0018】レーザー彫刻が可能な層は、結合剤として、少なくとも1種のシリコンゴムを含む。シリコンゴムは、シリコンポリマーを適当に架橋することによって得られ、市販されている。架橋の種類に依存して、高温硬化型シリコンゴム（HVグレード）、低温硬化型1成分系シリコンゴム（RTV-1グレード）、低温硬化型2成分系シリコンゴム（RTV-2グレード）、および液体シリコンゴム（LSRグレード）の区別がある。シリコンゴムに関する総説および

様々な硬化技術に関しては、例えば、“Rubbers-5.1. Silicone Rubbers”、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、Sixth Edition、1998、Electronic Releaseに記載されている。当業者は、印刷レリーフに対してどのような特性を希望するかに応じて様々な種類のシリコンゴムの中から適当なものを選択することができる。例えば、フレキシ印刷版を製作するのに適したレーザー彫刻が可能な記録材料を製造するためには、当業者は比較的軟質なゴムを選択すればよいし、凸版印刷版またはグラビア印刷版を製作するためには、当業者はより硬質なゴムを選択すればよい。2種以上のシリコンゴムを混合して使用することも可能である。

【0019】さらに、シリコンゴムの特性は、充填剤や可塑剤のような添加物によっても影響される。市販されているシリコンゴムは、特に50質量%までの、燃焼反応によりまたは沈殿反応により製造した、無修飾のまたは有機的に修飾したシリカ、石英またはアルミナを充填剤として含んでいる。本発明に関する限り、市販のシリコンゴムのこのような添加物はシリコンゴムという語句の範疇に含まれる。

【0020】その上、シロキサンプロックおよび熱可塑性ハードセグメントを有するシロキサンプロックコポリマーを使用することも可能である。このようなハードセグメントの例としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、およびポリイミドセグメントが挙げられる。このようなブロックコポリマーは、熱可塑性エラストマーとしての特性を有しており、本発明に関する限り、上記コポリマーもシリコンゴムという語句の範疇に含まれる。

【0021】その上、レーザー彫刻が可能な層は、シリコンゴムと異なる高分子結合剤をさらに含んでも良い。このような付加的に添加される結合剤は、例えばエラストマー層の性質を制御するのに使用される。付加的に結合剤を添加する際の必要条件は、添加する結合剤がシリコンゴムと融和性があることである。例えば、エチレン-プロピレン-ジエンゴムのような他のゴムは付加的に添加する結合剤として好適である。付加的に添加する結合剤の量は、当業者がいかなる性質の層を希望するかに従って選択できる。しかしながら、一般的には、このような付加的に添加する結合剤は、使用する結合剤総量に対して25質量%以下の量、好ましくは10質量%以下の量で使用するのが望ましい。

【0022】さらに、本発明の記録層は、レーザー放射線吸収体として、鉄含有無機固体および/またはカーボンブラックを含む。2種以上のレーザー放射線吸収体の混合物を使用することも可能である。好適なレーザー放射線吸収体は、レーザー波長領域の放射線の吸収率が高いものである。特に好ましい吸収体は、近赤外領域および長波長側可視領域の電磁波の吸収率が高い吸収体であ

る。このような吸収体は、特にNd-YAGレーザー(1064nm)および典型的には700~900nmの間および1200~1600nmの間の波長を有する赤外線ダイオードレーザーからの放射線を吸収するのに適している。

【0023】特に好適な鉄含有固体は、濃い色を有する酸化鉄である。このような酸化鉄は市販されており、有色顔料としてまたは磁気記録用粉末として慣用的に使用されている。レーザー放射線の吸収体として好適な吸収体の例としては、FeO、ゲータイト $\alpha$ -FeOOH、アカガネイト $\beta$ -FeOOH、レビドロサイト $\gamma$ -FeOOH、ヘマタイト $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグヘマイト $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグネタイトFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、またはベルトリドが挙げられる。ドーピングを施した酸化鉄および他の金属と鉄との混合酸化物を使用することも可能である。混合酸化物の例としては、アンバーFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nMnO<sub>2</sub>またはFe<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>OOH、特にCu(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Co(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>またはCu(Cr, Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のような様々なスピネル型の黒色顔料が挙げられる。ドーパ剤の例としては、例えばP、Si、Al、Mg、ZnおよびCrが挙げられる。このようなドーパ剤は、一般的には、粒子サイズおよび粒子形態を制御するために酸化物の製造の途中で少量だけ添加される。酸化鉄は被覆された形態であっても良い。このような被覆は、例えば、粒子の分散性を改良するために施される。このような被覆は、例えば、SiO<sub>2</sub>および/またはAlOOHのような無機化合物を含むことができる。しかしながら、有機物の被覆を施しても良く、例としてはアミノプロピル(トリメトキシ)シランのような有機物の接着促進剤が挙げられる。特に好適なレーザー放射線吸収体は、FeOOH、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であり、特にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が好ましい。

【0024】使用する鉄含有無機固体、特に酸化鉄、の粒子サイズは、当業者が記録材料に対していかなる特性を期待するかに従って選択される。しかしながら10 $\mu$ mより大きな平均粒子サイズを有する固体は、一般的に不適当である。特に立方晶系ではない酸化鉄においては上記の数値は最長軸に対して当てはまる。粒子サイズは1 $\mu$ mより小さいのが好ましい。粒子サイズが0.1 $\mu$ mより小さく、比表面積が150m<sup>2</sup>/gまでの透明酸化鉄として知られている酸化鉄を使用することも可能である。

【0025】レーザー放射線吸収体として好適な鉄含有固体としては他に金属鉄顔料がある。特に、長さが0.1~1 $\mu$ mの間にある、針状または米粒状の形態の顔料が好適である。このような顔料は、磁気記録用磁気材料粉としての使用が知られている。鉄の他に、Al、Si、Mg、P、Co、Ni、NdまたはYのようなドーパ剤が存在しても良く、また金属鉄顔料がこれらによって被覆されていても良い。金属鉄顔料は腐蝕に対する保

護のために粉体表面が酸化されており、ドーブまたは未ドーブの鉄のコアとドーブまたは未ドーブの酸化鉄のシェルとからなっている。

【0026】レーザー放射線吸収体として好適なカーボンブラックは、特に、粒子サイズが10～50nmの間の微細なカーボンブラックである。

【0027】添加される吸収体の量は、使用される特別な材料および記録材料にいかなる特性を期待するかに従って当業者により選択される。本明細書では、吸収体として添加される固体はレーザーによる彫刻性能ばかりでなく、例えば硬度のような記録材料の機械的性質、または、例えば熱伝導度のような他の性質にも影響を及ぼすことを考慮しておく必要がある。従って、例えばフレキシソ印刷版より硬い凸版印刷版またはグラビア印刷版を製作したい場合には、当業者は、一般的に、フレキシソ印刷版の製作の際に添加する充填剤の量よりも多い量を選択することになる。

【0028】しかしながら、一般的に、レーザー彫刻が可能な記録層の成分全体の質量に対して、レーザー放射線吸収体または異なる吸収体の混合物の量が45質量%を超えるのは好ましくない。好ましくは、レーザー放射線吸収体の量は0.1～20質量%の範囲であり、0.5～15質量%の範囲であるのが特に好ましい。

【0029】レーザー放射線吸収体の他に、レーザー彫刻が可能な記録層は、充填剤としてさらに他の無機材料、特に金属酸化物または金属酸化物の水和物を含んでも良い。これらの充填剤は、例えば層の機械的性質または印刷性能を制御するために添加される。ここで特に挙げることができる例は $\text{SiO}_2$ であり、 $\text{SiO}_2$ は市販シリコンゴムの成分としてすでに頻繁に用いられている。使用することができる他の例には、 $\text{TiO}_2$ 、金属ホウ化物、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属酸化物およびブロンズ構造を有する酸化物が含まれる。

【0030】その上、レーザー彫刻が可能な記録材料は、同様に助剤および添加剤を含んでも良い。このような添加物の例としては、着色剤、可塑剤、分散助剤、および接着促進剤が挙げられる。

【0031】一般的に、レーザー彫刻が可能な記録層の厚みは0.1～7mmの範囲である。厚みは、印刷版の最終的な使用目的に対する希望に応じて、当業者が好適に選択すればよい。レーザー彫刻が可能な記録材料はまた、互いに組成の異なるレーザー彫刻が可能な記録層を複数積層して含んでも良い。

【0032】場合により、本発明の記録材料はまた、レーザー彫刻が可能な記録層の上に薄い表面層を含んでも良い。このような表面層によって、印刷性およびインク転写性に関する本質的なパラメータ、例えば粗性、磨耗性、表面張力、表面粘着度または表面の耐溶剤性、を、レリーフに特徴的な印刷版の性能、例えば硬度また

は弾性、に影響を与えずに変更することが可能である。言い換えると、表面の性質と記録層の性質とは最適な印刷結果を得るために互いに独立に変更しうる。表面層もまた、好適には高分子結合剤であるシリコンゴムを含むが、慣習的に、例えばSISまたはSBSブロックコポリマーを含んでも良い。表面層は、必ずしも必要ではないが、レーザー放射線吸収体を含んでも良い。表面層の組成は、表面層が下層のレーザー彫刻が可能な層のレーザー彫刻性能に逆効果を与えてはならないという点と、上記レーザー彫刻が可能な層と共に表面層も除去することができなければならないという点でのみ制限される。表面層はレーザー彫刻が可能な層に比較して薄い層であるのが望ましい。一般則としては、表面層の厚さは100 $\mu\text{m}$ を超えてはならず、好ましくは5～80 $\mu\text{m}$ の範囲であり、特に10～50 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0033】本発明の記録材料は、さらに場合により、基体とレーザー彫刻が可能な層との間にレーザー彫刻が不可能な下部層を含んでも良い。このような下部層により、レリーフに特徴的な印刷版の性能に影響を与えることなく、凸版印刷版の機械的特性を変更することができる。結合剤として、下部層も同様にシリコンゴムまたは他のポリマーを含んでも良い。

【0034】その上、レーザー彫刻が可能な記録材料は、場合により、例えばPETの保護シートを最上の層のさらに上に設けて、機械的損傷から保護しても良い。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明のレーザー彫刻が可能な記録材料は、使用されるシリコンゴムの性質に応じた工程で製造される。本発明の記録材料の品質を支配する本質的な要素は、均一な記録材料が形成されるように、レーザー放射線吸収体と他の成分全部とがシリコンゴム中で均質に混和することである。このような層は、例えば、トルエンのような適当な溶媒中に出発物質であるポリマーを溶解させ、その中に吸収体を分散させ、その際場合により他の助剤を添加し、得られた分散物を適当な基体シート上に流し込み、溶媒を蒸発させ、そしてシリコンポリマーを架橋させることによって、製造することができる。この方法は、特に低温硬化型1成分系シリコンゴムを使用する場合に好適である。さらに、本発明の記録材料は、例えば、配合機または押出し成形機のような分散装置を用いて溶媒を使用せずに互いに出発物質を十分に混合し、得られた混合物を、圧縮成形法、標準ダイまたはサーキュラーダイを用いた押出成形法、射出成形法または適当な技術の組み合わせにより、版の形状に成形する方法によっても製作することができる。使用するシリコンゴムの種類に依存して、硬化は室温または昇温で行う。製造工程には、例えば圧延処理または研削処理のような後処理工程が含まれていても良い。このような後処理工程は、特に滑らかな表面を有する記



録材料を得る場合に好適に行われる。

【0036】本発明のレーザー彫刻が可能な記録材料は、凸版印刷版を製作するための出発物質として使用される。工程は、まず存在する場合には保護シートを外す。次の段階で、印刷レリーフをレーザーを使用して記録材料中に彫刻する。まず画像部分の側部を垂直に彫り下げ、それから画像部分の彫り下げべき領域に広げていくのが好ましい。こうすることにより、ドットゲインが少ないショルダー形状の良好な画像網点を提供される。代わりに、異なる形状を有する画像網点側部を彫刻することもできる。

【0037】レーザー彫刻に特に好適なレーザーは、Nd-YAGレーザー(1064nm)、典型的には700~900nmの間および1200~1600nmの間の波長を有する赤外線ダイオードレーザー、10640nmの波長を有するCO<sub>2</sub>レーザーである。しかしながら、十分な強度を有するより短波長のレーザーを使用することもできる。例えば二倍音(532nm)または三倍音(355nm)Nd-YAGレーザーを使用することもできる。このようなレーザー装置は市販されている。彫刻すべき画像情報はレイアウトコンピュータ装置からレーザー装置に直接転送される。レーザーは連続的に照射してもパルスで照射しても良い。

【0038】レーザー彫刻は酸素含有ガス、特に空気、の存在下で好適に行うことができる。酸素含有ガスは、彫刻の間中、記録材料上に送ることができる。比較的穏やかな気流は、例えば、ファンを使用して送ることができる。しかしながら、適当なノズルを用いてより強い噴射ガスを記録材料上に送っても良い。この形態は、層の剥離してきた固体成分を効果的に除去するのに好適である。

【0039】場合により得られた印刷版をさらに洗浄しても良い。このような洗浄工程では、版の表面から剥離してきているが完全には除去されていない成分を除去する。印刷版は、例えば、ブラシを用いて洗浄しても良い。この洗浄工程では適当な水系溶媒および/または有機溶媒を補助的に使用すると良い。好適な溶媒は、レリーフ層を溶解しない、または顕著に膨潤させない、という条件の範囲で、当業者が選択してよい。代わりに、洗浄を圧縮空気を使用してまたは吸引によって行っても良い。

【0040】本発明の記録材料は、レーザー彫刻を意図したものであるが本発明はまた、記録材料の機械的な彫刻、すなわち、例えば適当な刃または他の彫刻器具による彫刻をも包含する。

【0041】本発明の工程により印刷レリーフの組成が、同一の組成、すなわち上記の記録材料からなるレーザー彫刻が可能な記録層の組成、である凸版印刷版が得られる。

【0042】以下の実施例を用いて本発明を説明する

が本発明は以下の例に限定されない。

【0043】実験の詳細：彫刻試験は、1064nmの波長を有するパルス式Nd-YAGレーザー(型式：FOBA-LAS 94S、Foba GmbH、Elektronik+Lasersysteme製)を使用して行った。2mmのモードダイアフラムを使用しレーザービーム速度は10.0mm/sとした。

【0044】辺の長さが各2mmである正方形の彫刻部を90パターン記録材料上に彫刻した。各彫刻部は彫刻されない材料からなる狭い網目状仕切りによって互いに分離されていた(図1参照)。レーザー出力(ランプ電流を変更することによって調節)およびレーザーのパルス振動数の双方を、ある彫刻部から次の彫刻部に移動する度に段階的に増加させた。記録材料に全てのパターンを彫刻するのに60秒を要した。最小レーザー出力であり最少パルス振動数である彫刻部、および最大レーザー出力であり最大パルス振動数である彫刻部を含む、4つの彫刻部それぞれに関して、彫刻の深さを評価した。それぞれのデータを表1に示す。

【0045】例1：

高温架橋型シリコンゴム

96質量部の高温硬化型(HTV)シリコンゴム(Elastosil(登録商標)R、タイプR300/30S、Wacker社製)、2質量部の開始剤(Lucidol S50S、シリコン油中に過酸化ジベンゾイルを混合した材料、Wacker社製)および2質量部の予め分散された酸化鉄(タイプH1、Wacker社製、シリコンゴム40質量%にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>60質量%を分散させた材料)を合わせ均一な組成が得られるまで各成分を互いに十分に混合した。圧延処理を行ってシートを製造し続いてシートをプレス機で版に成形し、135℃/50バールで10分間架橋させた。使用したプレス枠に依存して1~10mmの厚さの版が得られた。版を続いて200℃で4時間熱処理した。得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。各彫刻部はきれいに彫刻され、融解したエッジは存在しなかった。結果を表1にまとめて示す。

【0046】例2：高温架橋型シリコンゴムタイプR300/30Sの代わりに、充填剤の含有量が多く架橋度およびショア硬さが大きい、タイプR201/80に置き換えた点を除いて、例1の手順を繰り返した。架橋は150℃で行った。

【0047】例3：

低温硬化型1成分系シリコンゴム

10質量部の微細な $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をシリコン油およびトルエンの混合液中に予め分散させこの分散液を90質量部の低温硬化型1成分系(RTV-1)シリコンゴム(Elastosil(登録商標)E41、硬化時に酢酸が放出、Wacker社製)をトルエンに溶解さ

せた液 (Elastosil に対してトルエン 20 質量 %) に添加し、このシリコーンゴムと充填剤との混合液を十分に攪拌した。その後 得られた混合液を PET フィルム上にナイフ塗布し、溶媒を蒸発させ その後、塗布したフィルムについて室温で硬化させた。得られた版について上述したように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表 1 にまとめた。

【0048】例 4～9：充填剤として異なる酸化鉄を使用した点を除いて、例 3 の手順を繰り返した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0049】例 10～12

充填剤としてカーボンブラックまたは  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とカーボンブラック (Printex U、Degussa 社製) との混合物を使用した点を除いて、例 3 の手順を繰り返した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0050】例 13

低温硬化型 2 成分系シリコーンゴム (RTV-2)

1. 5 質量部の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含む 2 成分系のシリコーンゴム (Elastosil (登録商標) RT426、Wacker 社製、ミュンヘン) の成分 A 98 質量部を、成分 B (Haerter T-40 (硬化剤)、Wacker 社製) 2 質量部と十分に混合した。混合物を流延して版を形成し 室温で硬化させた。続いて得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0051】例 14

例 13 の手順を、97 質量部の成分 A と 3 質量部の成分 B を使用して繰り返した。得られた版について上述の用に異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0052】例 15

例 13 の手順を、96 質量部の成分 A と 4 質量部の成分 B を使用して繰り返した。続いて得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0053】例 16

鉄を含み、表面がカーボンブラックで被覆されている珪酸塩顔料 (Ebony Novacite (登録商標)、Malvern Minerals 社製、鉄含有量約 1.6%、カーボン含有量約 3%) を、シリコーンゴム Elastosil (登録商標) RT601 (Wacker 社製) の成分 A の中に混合し、SAZ ビーズを添加し、攪拌機 (Red Devil) を使用して 6 時間をかけて全体を分散させた。続いて、分散液を Elastosil (登録商標) RT601-A と Elastosil (登録商標) RT601-B とに混合した。このとき、B 成分に対する A 成分の比が 9:1 になるようにした。混合物は 10 質量%の顔料を含んでいた。混合物を流延して成形体にし、硬化させた。

【0054】続いて 得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表 1 にまとめた。

#### 【0055】例 17

液体シリコーンゴムの使用

Elastosil (登録商標) LR3094/60 の A 成分を B 成分 (A 成分:B 成分=1:1) およびさらなるカーボンブラック (A 成分が既にカーボンブラックを含んでいる) を室温で混合し 黒色の混合物を流延して成形体にした。カーボンブラックの総量は 10 質量%であった。続いて、架橋を乾燥機中 150℃で 3 時間をかけて行った。

【0056】続いて 得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表 1 にまとめた。

【0057】得られたフレキシ印刷版について、異なるフレキシ印刷インクを使用して印刷性試験を行った。UV 硬化型印刷インク (UV Flexocure 300、Akzo Nobel 社製) および油性および水性フレキシ印刷インクを使用した。インク転写性および印刷解像度は良好であった。

#### 【0058】比較例 1

例 3 の手順を、充填剤である酸化鉄を添加しないで繰り返した。続いて得られた版に上述のような異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザービームを照射した。得られた版はレーザー彫刻が不可能であった。結果を表 2 にまとめた。

#### 【0059】比較例 2 および 3

例 3 の手順を、充填剤として無色の無機材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を使用して繰り返した。得られた版はレーザー彫刻が不可能であった。材料に気泡が発生しただけであり、一部黒く変色した。

#### 【0060】比較例 4

例 3 の手順を、充填剤として無色の  $\text{TiO}_2$  を使用して繰り返した。得られた版はレーザー彫刻が可能であったが、版のレーザーへの感度は例 3 の場合より小さかった。

#### 【0061】比較例 5

15 質量%のカーボンブラックを 85 質量%の天然ゴムと配合機中で混合し、続いて混合物を圧延処理した。続いて 得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。版自体は彫刻しにくかった。彫刻部には融解したエッジが存在した。さらに、版の表面粘着性はレーザー照射の結果増加した。結果を表 2 にまとめた。

#### 【0062】比較例 6

天然ゴムが架橋剤として 2.4 質量%の S を含み、プレス機中で 140℃で 50 パールで 20 分架橋させた点を除いて、比較例 2 の手順を繰り返した。版の厚さは 4 mm であった。彫刻部には融解したエッジが存在し、表面



粘着性が増加した。

### 【0063】比較例7

EP-A640043を参照して、10質量部のカーボンブラック(Printex U、Degussa社製)と90質量部のスチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー(Kraton(登録商標)1161、Shell社製)を配合機中で互いに十分に混合し、混合物をプレス機中で150℃150バール下で版

に成形した。続いて得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。レーザー感度は比較例5および6の場合よりかなり良好だったものの、彫刻部には融解したエッジが存在した。レーザー彫刻を施した版の表面粘着性はレーザー照射前より大きくなった。結果を表2にまとめた。

### 【0064】

#### 【表1】

実験番号	ゴム	充填剤 種類	量 (質量%)	彫刻深さ [μm]				付記
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
実験1	高温硬化型、Elastosil® R 300/30S	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2 %	86	435	545	650	
実験2	高温硬化型、Elastosil® R 201/80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2 %	100	430	490	650	
実験3	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 %	145	570	700	> 930	
実験4	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hayferrox 160 FS)	10 %	145	525	> 710	> 710	
実験5	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bayferrox 105 M)	10 %	114	490	590	> 720	
実験6	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-FeOOH (Bayferrox 3910)	10 %	128	500	590	715	
実験7	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sicotrans L 2915 D)	10 %	100	550	> 690	> 690	
実験8	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sicotrans L 2715 D)	10 %	80	600	> 690	> 690	
実験9	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetschwarz Black DK 8569)	10 %	135	> 690	> 690	> 690	
実験10	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	カーボンブラック	10 %	250	500	> 710	> 710	
実験11	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + カーボンブラック	5% + 5%	186	580	640	> 860	

【表2】

実験番号	ゴム	充填剤 種類	量 (質量%)	彫刻深さ [μm]				付記
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
実験12	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + カーボンブラック	10% + 10 %	160	490	550	> 750	
実験13	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 %	168	485	585	615	硬化剤 2 質量%
実験14	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 %	160	470	560	640	硬化剤 3 質量%
実験15	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 %	180	510	610	645	硬化剤 4 質量%
実験16	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 601	Ebony Novacite®	10 %	300	1120	1245	1480	
実験17	Elastosil® LR 60	カーボンブラック	10 %	600	1350	1600	1630	

実験結果：“>”は基体フィルムに至るまですべての材料が彫刻により除去されたことを意味する。従って、より厚い版を使用すると、より深く彫刻することが可能である。

【表3】

表2：比較実験の結果

実験 番号	ゴム	充填剤 種類 (質量%)	彫刻深さ [ $\mu\text{m}$ ]				付記
			21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
比較例1	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	酸化鉄 なし	-	-	-	-	レーザー彫刻不可能、 気泡発生のみ
比較例2	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	気泡発生のみ、黒色化
比較例3	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 4	Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	-	-	気泡発生のみ、黒色化
比較例4	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	TiO <sub>2</sub>	69	280	330	390	
比較例5	天然ゴム、非架橋	カーボン ブラック	44	260	300	370	エッジ融解
比較例6	天然ゴム、架橋	カーボン ブラック	28	250	330	390	エッジ融解
比較例7	SISブロックコポリマー (Kralon® 1161)	カーボン ブラック	30	380	520	610	エッジ融解

【0065】試験結果より、酸化鉄を含有する記録材料は、酸化鉄を含有しない記録材料よりレーザー彫刻性が良好であることが分かる。充填剤を含まないシリコンゴムは全くレーザー彫刻できない。少量の酸化鉄だけでも顕著にレーザー彫刻性が增大する。無色の酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム水和物はレーザー放射線吸収性を改良するけれども、良好な印刷レリーフは得られない。TiO<sub>2</sub>を含む版はレーザー彫刻が可能であるが、酸化鉄を使用した場合の方が実験結果は良好である。

【0066】先行技術に相当する、カーボンブラックを

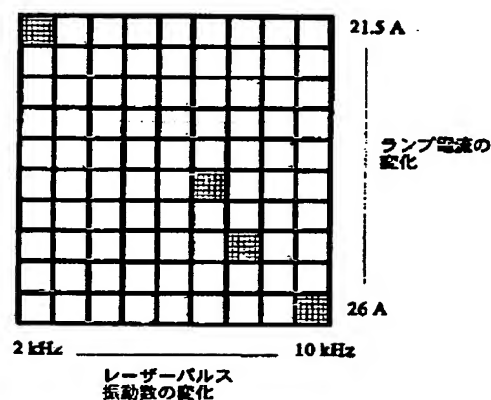
充填剤とした天然ゴムまたはSISブロックコポリマーのようなエラストマーは、レーザー彫刻が可能であるが、本発明の記録材料の方が実験結果は良好である。特に問題となるのは、これらの材料には融解したエッジが存在するという点である。

【0067】これに比べ、カーボンブラックは、シリコンゴム中に単独で吸収体として使用するときには良好な結果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】レーザーパターンを示した図である。影つきの部分は、彫刻の深さを評価した彫刻部を表している。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ローラント、ロース  
ドイツ、67240、ボベンハイム-ロクスハ  
イム、バーンホーフシュトラッセ、12

(72)発明者 ハイנטツ、ファウルハーバー  
ドイツ、67065、ルートヴィヒとスハーフ  
エン、リュエデリッツシュトラッセ、56

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Recording material comprising silicone rubber and iron oxides for  
producing relief printing plates by laser engraving

2. Claims

1. A laser-engravable recording material for producing a relief printing plate, comprising
  - a dimensionally stable support,
  - a laser-engravable recording layer comprising at least one polymeric binder and at least one absorber for laser radiation, and
  - optionally a cover sheet,wherein said polymeric binder is a silicone rubber and said absorber is a ferrous inorganic solid and/or carbon black.
2. A laser-engravable recording material as claimed in claim 1, wherein said absorber is a metal iron pigment.
3. A laser-engravable recording material as claimed in claim 1, wherein said absorber is an iron oxide selected from the group consisting of  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
4. A laser-engravable recording material as claimed in any of claims 1 to 3, wherein said recording layer comprises further inorganic fillers.
5. A laser-engravable recording material as claimed in any of claims 1 to 4, which comprises an additional top layer on the laser-engravable recording layer.
6. A laser-engravable recording material as claimed in any of claims 1 to 5, which comprises an additional bottom layer between the support and the laser-engravable recording layer.
7. A process for producing a relief printing plate, which comprises optionally removing the cover sheet of a laser-engravable recording material as claimed in any of claims 1 to 5 and engraving a relief into said recording material using a laser.
8. A process as claimed in claim 7, which is conducted in the presence of an oxygen-containing gas.
9. A relief printing plate comprising
  - a dimensionally stable support, and
  - a printing relief comprising at least one polymeric binder and at least one absorber for laser radiation,wherein said polymeric binder comprises a silicone rubber and said absorber comprises a ferrous inorganic solid and/or carbon black.

The present invention relates to a laser-engravable recording material for producing relief printing plates, in particular for producing flexographic printing plates, comprising a dimensionally stable support and a recording layer comprising silicone rubbers and inorganic ferrous solids and/or carbon black as absorbers for laser radiation. It further relates to a process for producing relief printing plates by laser engraving of such recording materials, and to relief printing plates having a printing relief comprising silicone rubbers and inorganic ferrous solids and/or carbon black.

Increasingly, the conventional technique for producing photopolymeric relief printing plates, flexographic printing plates or gravure printing plates by placing a photographic mask onto a photopolymeric recording element, exposing the element to actinic light through this mask, and washing off the unpolymerized areas of the exposed element with a developer fluid is being replaced by techniques employing lasers. In this context a distinction should be made between essentially two different techniques:

First, it is known to provide photopolymeric relief printing plates with laser-writable layers. These layers consist, for example, of a binder containing dispersed carbon black. By irradiation with a IR laser it is possible to ablate this layer and mark an image into the layer. The image information is transferred directly from the layout computer system to the laser apparatus. From the laser-ablatable layer, therefore, a mask is produced which adheres directly to the photopolymeric printing plate. There is no longer a need for a photographic negative. Subsequently, the printing plate is exposed and developed conventionally, in the course of which the residues of the laser-writable layer are removed as well.

Secondly, in the case of direct laser engraving, depressions are engraved directly into an appropriate plate using a sufficiently powerful laser, in particular an IR laser, to form a relief suitable for printing. Subsequent photopolymerization and development of the plate are not necessary.

A key difference between the techniques depicted lies in the amount of material that must be removed. Whereas the abovementioned laser-writable layers are usually just a few  $\mu\text{m}$

thick, so that only small amounts of the materials of which the IR ablative layer is composed must be removed, it is necessary in the case of direct laser engraving to remove large amounts of the material of which the printing relief is composed. A typical flexographic printing plate, for example, is between 0.5 and 7 mm thick and the nonprinting depressions in the plate are between 300  $\mu$ m and 3 mm deep.

An essential factor for the quality of the printing relief obtained by laser engraving is in particular that under laser irradiation the material passes directly into the gas phase with as far as possible no melting beforehand, since otherwise melt edges are formed around the depressions in the plate. Melt edges of this kind result in a considerable deterioration in the printed image and reduce the resolution of the printing plate and of the printed image.

For the economics of the process it is critical that the sensitivity of the recording material to laser radiation is as high as possible in order that the material can be laser-engraved extremely rapidly. In this context, however, it must be borne in mind that the laser-engraversable layer is also required to have the performance properties that are important for relief printing plates, such as elasticity, hardness, roughness, ink acceptance, or low swellability in printing inks, for example. Optimizing the material in terms of laser engravability must certainly not result in any impairment in said performance properties.

Materials for producing relief printing plates by means of direct laser engraving are known in principle.

US 3,549,733 discloses a polyoxymethylene or polychloral recording material for producing printing plates by means of laser engraving. Additionally, glass fibers or rutile can be used as fillers.

DE-A 196 25 749 discloses a seamless printing form (sleeve) for rotary flexographic printing, in which the elastomer layer is formed by a cold-curing silicone polymer or a silicone fluoropolymer, along with aluminum hydroxide as filler.

The sensitivity of the two systems to laser radiation, however, leaves something to be desired, with the consequence that imagewise engraving of the printing plate takes a long time.



EP-A 710 573 discloses a laser-engravable printing plate made from a polyurethane elastomer, nitrocellulose, and carbon black. The high levels of nonelastomeric nitrocellulose (from 25 to 45% by weight of the laser-sensitive layer), however, cause difficulties in the production of flexographic printing plates.

EP-A 640 043 and EP-A 640 044 disclose, respectively, single-layer and multilayer elastomeric laser-engravable elements for producing flexographic printing plates. The elements disclosed consist of "reinforced" elastomeric layers. Binders used are thermoplastic elastomers typical for flexographic printing plates, such as SBS, SIS or SEBS block copolymers, for example. The so-called reinforcement is achieved alternatively by means of fillers, photochemical crosslinking or thermochemical crosslinking, or combinations thereof. In addition, the layer may optionally include substances which absorb IR radiation. A preferred IR-absorbent material is carbon black, which at the same time also acts as filler. The engraving of elements with thermoplastic elastomers as binders using IR lasers, however, is often accompanied by the formation of melt edges, leading to defects in the printed image.

It is an object of the present invention to find an improved material for producing relief printing plates by means of laser engraving, which possesses an increased level of sensitivity to laser radiation and with which relief printing plates without melt edges can be produced.

We have found that this object is achieved by a laser-engravable recording material for producing relief printing plates, in particular for producing flexographic printing plates, comprising a dimensionally stable support and a recording layer comprising silicone rubbers and inorganic ferrous solids and/or carbon black as absorbers for laser radiation. We have also found a process for producing relief printing plates by engraving such recording materials using a laser, and relief printing plates having a printing relief comprising silicone rubbers and inorganic ferrous solids and/or carbon black as absorbers for laser radiation.

The recording material of the invention comprises a laser-engravable layer applied with or without an adhesion layer to a dimensionally stable support. Examples of suitable dimensionally stable supports are plates, films, and conical and cylindrical sleeves made from metals such as steel, aluminum, copper and nickel or from plastics such as polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), polybutylene terephthalate, polyamide and polycarbonate, and, if desired, also

woven and nonwoven materials, such as glass fiber fabrics, and also composite materials of glass fibers and plastics. Particularly suitable dimensionally stable supports are dimensionally stable support films, examples being polyester films, especially PET or PEN films.

The term "laser-engravable" means that the layer possesses the property of absorbing laser radiation, especially the radiation of an IR laser, so that at those points where it is exposed to a laser beam of sufficient intensity it is removed, or at least detached. Preferably, the layer is vaporized without melting beforehand or is decomposed thermally or oxidatively, so that its decomposition products are removed from the layer in the form of hot gases, vapors, smoke, or small particles. However, the invention also embraces the subsequent mechanical removal of the residues of the irradiated layer by means, for example, of a jet of liquid or of gas, or else, for example, by suction.

The laser-engravable layer comprises at least one silicone rubber as binder. Silicone rubbers are formed by appropriate crosslinking of silicone polymers and are available commercially. Depending on the type of crosslinking, a distinction is made between heat-curing silicone rubbers (HV grades), cold-curing one-component silicone rubbers (RTV-1 grades), cold-curing two-component silicone rubbers (RTV-2 grades), and liquid silicone rubbers (LSR grades). A comprehensive description of silicone rubbers and the various curing techniques can be found, for example, in "Rubbers - 5.1. Silicone Rubbers", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998, Electronic Release. The skilled worker will make an appropriate selection from the various types of silicone rubbers in accordance with the desired properties of the printing relief. In order to produce a laser-engravable recording element suitable for producing a flexographic printing plate, for example, the skilled worker will choose a relatively soft rubber, whereas for producing a relief or gravure printing plate he or she will choose harder grades. It is also possible to use blends of two or more silicone rubbers.

In addition, the properties of silicone rubbers can be influenced by means of additives such as fillers or plasticizers. Commercially available silicone rubbers contain in particular up to 50% by weight of pyrogenic or precipitated, unmodified or organically modified silica, quartz or alumina as fillers. Such additives of commercial silicone rubbers should be understood for

the purposes of this invention as being included in the term silicone rubber.

It is also possible, furthermore, to use siloxane block copolymers having siloxane blocks and thermoplastic hard segments. Examples of such hard segment blocks are polycarbonate, polysulfone, and polyimide segments. Block copolymers of this kind have the properties of thermoplastic elastomers and for the purposes of this invention should be likewise understood as being embraced by the term silicone rubber.

The laser-engravable layer may, furthermore, include further polymeric binders different than silicone rubber. Additional binders of this kind can be used, for example, for controlled modification of the properties of the elastomeric layer. A prerequisite for the addition of further binders is that they are compatible with the silicone rubber. For example, other rubbers such as ethylene-propylene-diene rubbers are suitable for use as additional binders. The amount of additional binders is chosen by the skilled worker in accordance with the desired properties. Generally speaking, however, not more than 25% by weight, relative to the total amount of the binder used, preferably not more than 10% by weight, of such additional binders should be employed.

The recording layer of the invention further comprises an inorganic ferrous solid and/or carbon black as absorber for laser radiation. It is also possible to use mixtures of two or more absorbers for laser radiation. Suitable absorbers for laser radiation exhibit a high level of absorption in the region of the laser wavelength. Particularly suitable absorbers are those exhibiting a high level of absorption in the near infrared and in the longer-wave VIS region of the electromagnetic spectrum. Absorbers of this kind are particularly suitable for absorbing radiation from Nd-YAG lasers (1064 nm) and from IR diode lasers, which typically have wavelengths of between 700 and 900 nm and between 1200 and 1600 nm.

Particularly suitable ferrous solids are intensely colored iron oxides. Iron oxides of this kind are available commercially and are conventionally used as color pigments or as pigments for magnetic recording. Examples of suitable absorbers for laser radiation are FeO, goethite  $\alpha$ -FeOOH, akaganeite  $\beta$ -FeOOH, lepidokrochite  $\gamma$ -FeOOH, hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or berthollides. It is also possible to use doped iron oxides or mixed oxides of iron with other metals. Examples of mixed oxides are umbra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x n MnO<sub>2</sub> or Fe<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>OOH.

especially various spinel black pigments such as  $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$  or  $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ . Examples of dopants are P, Si, Al, Mg, Zn and Cr, for example. Dopants of this kind are generally added in small amounts in the course of the synthesis of the oxides in order to control particle size and particle morphology. The iron oxides can also be in coated form. Such coatings can be applied, for example, in order to improve the dispersibility of the particles. These coatings can, for example, comprise inorganic compounds such as  $\text{SiO}_2$  and/or  $\text{AlOOH}$ . It is also possible, however, to apply organic coatings, examples being organic adhesion promoters such as aminopropyl(trimethoxy)silane. Particularly suitable absorbers for laser radiation are  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is especially preferred.

The size of the ferrous inorganic solids used, especially of the iron oxides, will be selected by the skilled worker in accordance with the desired properties of the recording material. Solids having an average particle size of more than  $10\text{ }\mu\text{m}$ , however, are generally unsuitable. Since iron oxides in particular are anisometric, this figure refers to the longest axis. The particle size is preferably less than  $1\text{ }\mu\text{m}$ . It is also possible to use what are known as transparent iron oxides, which have a particle size of less than  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  and a specific surface area of up to  $150\text{ m}^2/\text{g}$ .

Further ferrous compounds suitable as absorbers for laser radiation are metal iron pigments. Particularly suitable are those pigments having a needle or rice-grain shape, with a length of between  $0.1$  and  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Pigments of this kind are known for use as magnetic pigments for magnetic recording. In addition to iron, further dopants such as Al, Si, Mg, P, Co, Ni, Nd or Y can be present, or the metal iron pigments can be coated with them. Metal iron pigments are surface-anoxidized for protection against corrosion, and consist of a doped or undoped iron core and a doped or undoped iron oxide shell.

Suitable carbon blacks as absorbers for laser radiation are, in particular, finely divided grades of carbon black having a particle size of between  $10$  and  $50\text{ nm}$ .

The amount of absorber added will be chosen by the skilled worker in accordance with the particular material being used and the desired properties of the recording material. In this context it should be borne in mind that the solids added as absorbers will affect not only the laser engravability but also, for example, the mechanical properties of the recording material, such as its hardness or other properties, e.g., the thermal conductivity. If,

therefore, a relief or gravure printing plate harder than flexographic printing plates is to be produced, for example, the skilled worker will generally tend to select higher proportions of fillers than if the production of a flexographic printing plate were intended.

In general, however, more than 45% by weight of absorber, or mixtures of different absorbers, for laser radiation, relative to the sum of all of the constituents of the laser-engrivable recording layer, is unsuitable. Preferably, the amount of the absorber for laser radiation is from 0.1 to 20% by weight, and with particular preference from 0.5 to 15% by weight.

In addition to the absorber for laser radiation the laser-engrivable recording layer may also include further inorganic materials, especially oxides or oxide hydrates of metals, as fillers. These fillers serve, for example, to control the mechanical properties or the printing properties of the layer. Particular mention should be made here of  $\text{SiO}_2$ , which is already a frequent constituent of commercially available silicone rubbers. Examples of others which can be used include  $\text{TiO}_2$ , metal borides, metal carbides, metal nitrides, metal carbonitrides, metal oxides, and oxides having a bronze structure.

The laser-engrivable recording layer can, furthermore, comprise auxiliaries and additives as well. Examples of such additives are colorants, plasticizers, dispersing auxiliaries, and adhesion promoters.

In general, the thickness of the laser-engrivable recording layer is between 0.1 and 7 mm. The thickness will be suitably chosen by the skilled worker in accordance with the desired end use of the printing plate. The laser-engrivable recording element may also comprise a plurality of laser-engrivable recording layers, differing in composition, atop one another.

Optionally, the recording element of the invention may also include a thin top layer on the laser-engrivable recording layer. By means of a top layer of this kind it is possible to modify parameters essential for the printing behavior and ink transfer, such as roughness, abrasiveness, surface tension, surface tack or solvent resistance at the surface, without affecting the printing plate properties typical to relief, such as hardness or elasticity, for example. In other words, surface properties and layer properties can be modified independently of one another in order to achieve an optimum print result. The top layer preferably also comprises a silicone rubber as polymeric binder,

but may also include, conventionally, SIS or SBS block copolymers, for example. The top layer can comprise an absorber for laser radiation, although need not necessarily do so. The composition of the top layer is restricted only insofar as there must be no adverse effect on the laser engraving of the underlying laser-engravable layer and it must be possible to remove the top layer together with said laser-engravable layer. The top layer should be thin relative to the laser-engravable layer. As a general rule, the thickness of the top layer will not exceed 100  $\mu\text{m}$ ; preferably, its thickness is situated between 5 and 80  $\mu\text{m}$ , with particular preference between 10 and 50  $\mu\text{m}$ .

The recording element of the invention may further optionally include a non-laser-engravable bottom layer situated between the support and the laser-engravable layer. Bottom layers of this kind make it possible to modify the mechanical properties of the relief printing plate without affecting the printing plate properties typical of the relief. As binder, the bottom layer may likewise comprise silicone rubbers or other polymers.

In addition, the laser-engravable recording element can optionally be protected against mechanical damage by means of a protective sheet of PET, for example, which is located on the respective topmost layer.

Production of the laser-engravable recording elements of the invention is oriented on the nature of the silicone rubber used. An essential factor for the quality of the recording material of the invention is that the absorber for the laser radiation and all other components are incorporated uniformly in the silicone rubber, so that a homogeneous recording material is formed. They can be produced, for example, by dissolving the starting polymer in an appropriate solvent such as toluene, for example, dispersing the absorber therein, with or without the addition of further auxiliaries, casting the resulting dispersion onto an appropriate support sheet, evaporating the solvent, and crosslinking the silicone polymer. This method is particularly advantageous when a cold-curing one-component system is being used. Furthermore, the recording materials of the invention can be produced, for example, by thoroughly mixing the starting components with one another in the absence of solvents in a dispersing apparatus, such as a compounder or extruder, for example, and shaping the mixture into a plate by means of compression molding, extrusion with a standard or circular die, injection molding, or any appropriate combination of techniques. Depending on the type of silicone rubber used, curing is carried out at room temperature or at elevated temperatures. The



production process may also include aftertreatment steps such as calendering or grinding, for example. Steps of this kind are advantageously employed in order to obtain a recording material having an extremely smooth surface.

The laser-engrivable recording materials of the invention are used as starting material for producing relief printing plates. The process involves first removing the cover film, if present. In the next step of the process, a printing relief is engraved into the recording material using a laser. Advantageously, the flanks of the image elements engraved drop vertically to start with and spread out only in the lower region of the image element. This provides good shoulder-shaping of the image dots but with low dot gain. Alternatively, image dot flanks with different configurations can be engraved.

Lasers particularly suitable for laser engraving are Nd-YAG lasers (1064 nm), CR diode lasers, which typically have wavelengths of between 700 and 900 nm and of between 1200 and 1600 nm, and CO<sub>2</sub> lasers, having a wavelength of 10640 nm. It is also possible, however, to use lasers with shorter wavelengths, provided the laser is of sufficient intensity. For example, a frequency-doubled (532 nm) or frequency-tripled (355 nm) Nd-YAG laser can be used. Laser apparatus of this kind is available commercially. The image information to be engraved is transferred directly from the layout computer system to the laser apparatus. Laser operation can be either continuous or pulsed.

Laser engraving can be carried out advantageously in the presence of an oxygen-containing gas, especially air. The oxygen-containing gas can be blown over the recording element in the course of engraving. A comparatively gentle gas flow can be generated, for example, using a fan. It is also possible, however, to blow a stronger jet over the recording material with the aid of an appropriate nozzle. This embodiment has the advantage that solid constituents of the layer which have become detached can be effectively removed.

Optionally, the printing plate obtained can be cleaned further. A cleaning step of this kind removes constituents of the layer that have become detached but have not yet been completely removed from the surface of the plate. The printing plate can be cleaned, for example, using a brush. This cleaning process can be assisted by a suitable aqueous and/or organic solvent. A suitable solvent will be chosen by the skilled worker subject to the proviso that it does not dissolve or strongly swell the relief layer.

Alternatively, cleaning can be carried out, for example, with compressed air or by suction.

Although the recording materials of the invention are intended for laser engraving, the present invention also embraces mechanical engraving of the recording materials; that is, engraving by means, for example, of appropriate blades or other engraving tools.

With the process of the invention, relief printing plates are obtained whose printing relief has the same composition as the laser-engrivable recording layer of the abovementioned recording element.

The examples which follow are intended to illustrate the invention, but do not restrict its scope.

**Experimental details:**

The engraving tests were carried out using a pulsed Nd-YAG laser (model: FOBA-LAS 94S, from Foba GmbH, Elektronik + Lasersysteme) having a wavelength of 1064 nm. A 2 mm mode diaphragm was used, and the velocity of the laser beam was 100 mm/s.

A pattern of 90 square engraving elements having an edge length of 2 mm each was engraved into the recording materials. The engraved elements were each separated from one another by thin webs of unengraved material (see Figure 1). Both the laser output (by altering the lamp current) and the pulse frequency of the laser were increased in steps from one engraved element to the next. To engrave the entire pattern into the recording material took about 60 s. In each case the depth of 4 elements was evaluated, including the elements with lowest laser output and lowest pulse frequency and those with highest laser output and highest pulse frequency. The respective data are given in Table 1.

## Example 1

## High temperature crosslinking silicone rubber

96 parts by weight of a high temperature crosslinking (HTV) silicone rubber (Elastosil® R, type R 300/30S, from Wacker) were admixed with 2 parts by weight of an initiator (Lucidol S50S, dibenzoyl peroxide in silicone oil, from Wacker) and with 2 parts by weight of a predispersed iron oxide (type H1, from Wacker, 60% by weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 40 % by weight silicone rubber), and the components were mixed intensively with one another until a homogeneous composition was formed. Calendering was carried out to produce a sheet which was subsequently processed in a press to form a plate and crosslinked at 135°C/50 bar for 10 minutes. Plates with a thickness of from 1 to 10 mm were obtained depending on the press frame used. The plates were subsequently heat-treated at 200°C for 4 hours. The plate obtained was thereafter ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The individual elements were engraved cleanly and without melt edges. The results are summarized in Table 1.

**Example 2**

The procedure of Example 1 was repeated but replacing the high temperature crosslinking silicone rubber of type R 300/30S by type R 201/80, which has a higher filler content, a higher level of crosslinking and a higher Shore hardness. Crosslinking was carried out at 150°C.

**Example 3****Cold-crosslinking one-component silicone rubber**

10 parts by weight of finely divided  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  were predispersed in a mixture of silicone oil and toluene, this dispersion was added to 90 parts by weight of a cold-crosslinking one-component (RTV-1) silicone rubber (Elastosil® E 41, gives off acetic acid on curing, from Wacker) in solution in toluene (20 % by weight based on the Elastosil), and the mixture of silicone rubber and filler was stirred thoroughly. The mixture was knife-coated onto a PET film, the solvent was evaporated and the coated film was then allowed to cure at room temperature. The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The results are summarized in Table 1.

**Examples 4 to 9**

Example 3 was repeated but using different iron oxides as fillers. The results are summarized in Table 1.

**Examples 10 to 12**

Example 3 was repeated but using carbon black or mixtures of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and carbon black (Printex U, from Degussa) as fillers. The results are summarized in Table 1.

**Example 13****Cold-crosslinking two-component silicone rubber (RTV-2)**

98 parts by weight of a component A, containing 1.5 parts by weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , of the two-component silicone rubber (Elastosil® RT 426, from Wacker, Munich) were mixed thoroughly with 2 parts by weight of component B (Härter T-40 [curing agent], from Wacker). The mixture was cast to form a plate, and cured at room temperature.

The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The results are summarized in Table 1.

#### Example 14

The procedure of Example 13 was repeated but using 97 parts by weight of A and 3 parts by weight of B.

The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The results are summarized in Table 1.

#### Example 15

The procedure of Example 13 was repeated but using 96 parts by weight of A and 4 parts by weight of B.

The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The results are summarized in Table 1.

#### Example 16

A silicatic pigment containing iron and coated with carbon black (Ebony Novacite® Malvern Minerals Company, iron content approx. 1.6% carbon approx. 3%) was dispersed in the A component of the silicone rubber Elastosil® RT 601 (from Wacker) by adding SAZ beads and using a shaker machine (Red Devil) for 6 h. The dispersion was subsequently mixed with Elastosil® RT 601-A and Elastosil® RT 601-B, to give a ratio of the A component to the B component of 9:1. The mixture contained 10% by weight of the pigment. The mixture was cast into a mold and cured.

The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The results are summarized in Table 1.

#### Example 17

##### Use of liquid silicone rubber

Elastosil® LR 3094/60 A was mixed with the B component in a ratio of 1:1 and with additional carbon black (room temperature) (the A component already contains carbon black) and the black mass was cast into molds. The total carbon black content was 10% by

weight. Subsequently, crosslinking was carried out in a drying oven at 150°C for 3 h.

The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The results are summarized in Table 1.

Printing tests were carried out with the resulting flexographic printing plates, using different flexographic printing inks. Both UV-curable printing inks (UV Flexocure 300, Akzo Nobel) and solvent-based and water-based flexographic printing inks were used. Ink transfer and print resolution were good.

#### Comparative Example 1

Example 3 was repeated without adding iron oxide as filler. The resulting plate was subsequently exposed as described above to a laser beam at different pulse frequencies and lamp current strengths. The resulting plate was not laser-engravable. The results are summarized in Table 2.

#### Comparative Examples 2 and 3

Example 3 was repeated but using the colorless inorganic materials  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  as fillers. The resulting plate was not laser-engravable. The material had only foamed up, and had undergone partial black discoloration.

#### Comparative Example 4

Example 3 was repeated but using colorless  $\text{TiO}_2$  as filler. The plate was laser-engravable, but the sensitivity of the plate to the laser was less than in the case of Example 3.

#### Comparative Example 5

15 parts by weight of carbon black were mixed intensively with 85 parts by weight of natural rubber in a compounder and the mixture was subsequently calendered. The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The plate lent itself poorly to ablation. The engraved elements had melt edges. In addition, the surface tack of the plate increased as a result of irradiation with the laser. The results are summarized in Table 2.



#### Comparative Example 6

The procedure of Comparative Example 2 was repeated except that the natural rubber contained 2.4% S as crosslinker and was crosslinked in a press at 140°C at 50 bar for 20 minutes. The thickness of the plate was 4 mm. The engraved elements had melt edges and the surface tack increased.

#### Comparative Example 7

In accordance with the teaching of EP-A 640 043, 10 parts by weight of carbon black (Printex U, from Degussa) and 90 parts by weight of a styrene-isoprene-styrene block copolymer (Kraton® 1161, from Shell) were mixed intensively with one another in a compounder and the mixture was shaped to a plate in a press at 150°C and 150 bar. The resulting plate was subsequently ablated as described above at different pulse frequencies and lamp current strengths. The sensitivity was markedly better than in the case of comparative experiments 5 and 6, but the engraved elements did have melt edges. The surface tack of the laser-engraved plate was higher than before laser irradiation. The results are summarized in Table 2.

Ex. No.	Rubber	Filler Type	Amount [% by wt.]	Engraved depth [µm]				Notes
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
Ex. 1	HT crosslinking, Elastosil® R 300/30S	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2 %	86	435	545	650	
Ex. 2	HT crosslinking, Elastosil® R 201/80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2 %	100	430	490	650	
Ex. 3	Cold-crosslinking, (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 %	145	570	700	> 930	
Ex. 4	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bayferrox 160 FS)	10 %	145	525	> 710	> 710	
Ex. 5	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bayferrox 105 M)	10 %	114	490	590	> 720	
Ex. 6	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	α-FeOOH (Bayferrox 3910)	10 %	128	500	590	715	
Ex. 7	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sicotrans L 2515 D)	10 %	100	550	> 690	> 690	
Ex. 8	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sicotrans L 2715 D)	10 %	80	600	> 690	> 690	
Ex. 9	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magneischwarz Black DK 8569)	10 %	135	> 690	> 690	> 690	
Ex. 10	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	carbon black	10 %	250	500	> 710	> 710	
Ex. 11	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + carbon black	5% + 5%	186	580	640	> 860	

Ex. No.	Rubber	Filler Type	Amount [% by wt.]	Engraved depth [ $\mu\text{m}$ ]				Notes
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
Ex. 12	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + carbon black	10% + 10%	160	490	550	> 750	
Ex. 13	Cold-crosslinking (RTV-2), Elastosil® RT 426	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.5%	168	485	585	615	2 % by weight of curing agent
Ex. 14	Cold-crosslinking (RTV-2), Elastosil® RT 426	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.5%	160	470	560	640	3 % by weight of curing agent
Ex. 15	Cold-crosslinking (RTV-2), Elastosil® RT 426	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.5%	180	510	610	645	4 % by weight of curing agent
Ex. 16	Cold-crosslinking (RTV-2), Elastosil® RT 60	Ebony Novacite®	10%	300	1120	1245	1480	
Ex. 17	Elastosil® LR 60	carbon black	10%	600	1350	1600	1630	

Table 1: Results of the experiments; ">" indicates that the entire material was ablated down to the support film; using a thicker plate, therefore, it would be possible to engrave even deeper structures.

Ex. Number	Rubber	Filler	Engraved depth [µm]					Notes
			Art	Amount [% by wt]	21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	
Comparative Ex. 1	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	No iron oxide	—	—	—	—	—	laser engraving not possible, only bubbles
Comparative Ex. 2	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%	—	—	—	—	only bubbles, cracking
Comparative Ex. 3	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	Al(OH) <sub>3</sub>	10%	—	—	—	—	only bubbles, blackening
Comparative Ex. 4	Cold-crosslinking (RTV-1), Elastosil® E 41	TiO <sub>2</sub>	10 %	69	290	330	390	
Comparative Ex. 5	Natural rubber, not crosslinked	carbon black	15 %	44	260	300	370	melt edges
Comparative Ex. 6	Natural rubber, crosslinked	carbon black	15 %	26	250	330	390	melt edges
Comparative Ex. 7	SIS block copolymer (Kraton® 1161)	carbon black	10 %	30	390	520	610	melt edges

Table 2: Results of the comparative experiments

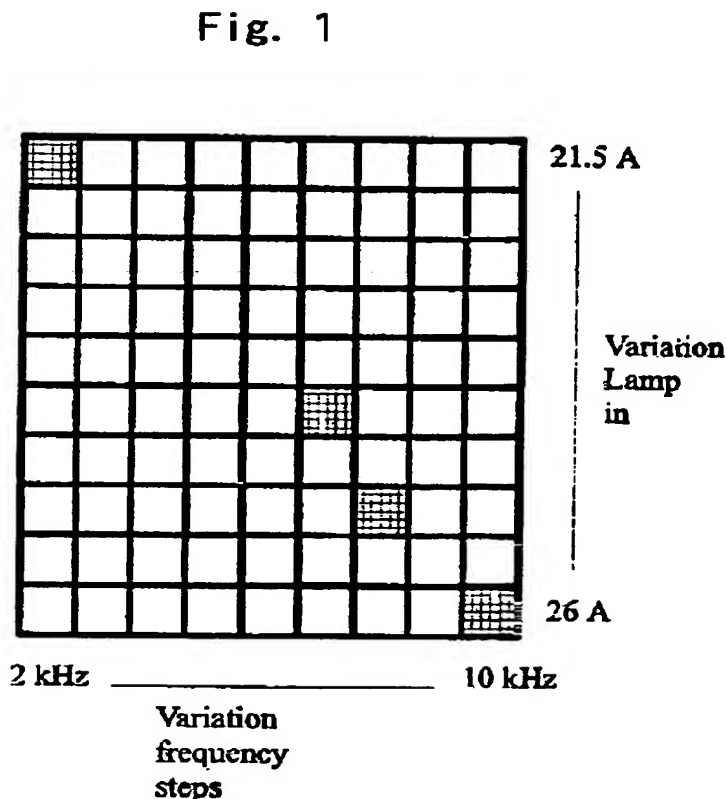
The tests show that recording materials containing iron oxides lend themselves better to laser engraving than do those without iron oxides. Silicone rubber without fillers cannot be laser engraved at all. Even small amounts of iron oxides considerably increase the capacity for engraving by laser. Colorless aluminum oxides or aluminum oxide hydrates, although they greatly improve the absorption of laser radiation, do not result in a good printing relief. Plates with  $\text{TiO}_2$  are laser engravable, but the results are much poorer than when iron oxides are used.

Carbon black-filled elastomers such as natural rubber or SIS block copolymers in accordance with the prior art can be engraved with lasers, but the results are poorer than in the case of the recording materials of the invention. A particular disadvantage are the melt edges which occur.

By contrast, carbon black gives good results when used as sole absorber in silicone rubbers.

#### 4. Brief Description of Drawings:

Figure 1: shows a laser pattern; the shaded areas are each evaluated in respect of the depth of engraving.



1 Abstract

A description is given of a laser-engravable recording material for producing relief printing plates, in particular for producing flexographic printing plates, comprising a dimensionally stable support and a recording layer comprising silicone rubbers and inorganic ferrous solids and/or carbon black as absorbers for laser radiation; of processes for producing relief printing plates by laser engraving such recording materials; and of relief printing plates having a printing relief comprising silicone rubbers and inorganic ferrous solids and/or carbon black.

2 Representative Drawing

Nothing



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**